

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

A3

(11)Publication number : 11-231085

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl.

G21C 3/62

G01N 1/28

G21C 17/06

(21)Application number : 10-318390

(71)Applicant : COMMISS ENERG ATOM  
CIE GENERALE DES MATIERES  
NUCLEARES (COGEMA)

(22)Date of filing : 21.10.1998

(72)Inventor : CHAROLLAIS FRANCOIS  
BAUER MIREILLE  
COSTER MICHEL  
PILUSO PASCAL  
FAURE CLAUDE

(30)Priority

Priority number : 97 9713168 Priority date : 21.10.1997 Priority country : FR

## (54) THERMAL ETCHING PROCESS FOR CERAMIC UNDER OXIDIZED ATMOSPHERE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an etching process capable of uniformly actualizing (visualizing) a ceramic surface in a uniform configuration.

SOLUTION: In a thermal etching process for a ceramic, thermal etching is performed in a furnace under a controlled atmosphere formed by oxidizing gas to supply chemical potential for oxygen of -75 kJ/mol to -125 kJ/mol. A temperature is sharply increased from an initial temperature to a holding temperature at a rate of 900° C/h to 1500° C/h in the furnace to keep the holding temperature to be 1250° C to 1450° C, and the holding time to be 15 minutes to 30 minutes, and then the temperature is decreased to a final temperature.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-231085

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl.\*

識別記号

F I

G 2 1 C 3/62

G 2 1 C 3/62

M

G 0 1 N 1/28

G 0 1 N 1/28

K

G 2 1 C 17/06

G 2 1 C 17/06

R

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平10-318390

(22) 出願日 平成10年(1998)10月21日

(31) 優先権主張番号 9 7 1 3 1 6 8

(32) 優先日 1997年10月21日

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 590000514

コミツサリア タ レネルジー アトミー  
ク

フランス国パリ, リュ ドウ ラ フェデ  
ラシオン, 31-33

(71) 出願人 591015050

カンパニー・ジェネラル・デ・マティエー  
レ・ニュークリエーレ

フランス・78140・ヴェリジィ・ヴィラク  
ープレイ・リュ・ポール・ドウティエー  
ル・2

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化性雰囲気下におけるセラミックの熱エッチングプロセス

(57) 【要約】

【課題】 セラミック表面を均一な形態で一様に顕在化  
(可視化) し得るようなエッチングプロセスを提供する  
こと。

【解決手段】 セラミックの熱エッチングプロセスであ  
って、 $-75\text{ kJ/mol} \sim -125\text{ kJ/mol}$ の酸  
素の化学ポテンシャルを供給する酸化性ガスにより構成  
された制御状態の雰囲気下における炉内で熱エッチング  
を行うとともに、初期温度から保持温度に向けて、 $90$   
 $0^\circ\text{C/h} \sim 1500^\circ\text{C/h}$ の割合で、炉内において急速  
に温度を上昇させ、保持温度を $1250^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$   
とするとともに保持時間を $15\text{分間} \sim 30\text{分間}$ とし、温  
度を最終温度にまで下げる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックの熱エッチングプロセスであって、 $-75\text{ kJ/mol}$ ～ $-125\text{ kJ/mol}$ の酸素の化学ポテンシャルを供給する酸化性ガスにより構成された制御状態の雰囲気下における炉内で熱エッチングを行うとともに、

初期温度から保持温度に向けて、 $900^\circ\text{C/h}$ ～ $1500^\circ\text{C/h}$ の割合で、前記炉内において急速に温度を上昇させ、

前記保持温度を $1250^\circ\text{C}$ ～ $1450^\circ\text{C}$ とするとともに保持時間を15分間～30分間とし、

前記温度を最終温度にまで下げることを特徴とするセラミックの熱エッチングプロセス。

【請求項2】 前記セラミックは、酸化アルミニウム、酸化セリウム、 $\text{U} \cdot \text{Pu} \cdot \text{Th}$ 等のアクチノイド族の金属の酸化物、および、このような金属酸化物の混合物の中から選択された1つまたは複数の耐火性金属酸化物から構成されていることを特徴とする請求項1記載のプロセス。

【請求項3】 前記セラミックは、単相セラミックであることを特徴とする請求項1記載のプロセス。

【請求項4】 前記セラミックは、多相セラミックであることを特徴とする請求項2記載のプロセス。

【請求項5】 前記セラミックは、 $\text{UO}_2$ 粉末から調製された核燃料であることを特徴とする請求項3記載のプロセス。

【請求項6】 前記セラミックは、 $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ タイプの核燃料であることを特徴とする請求項4記載のプロセス。

【請求項7】 前記酸化性ガスは、キャリアガスと酸素とから構成されていることを特徴とする請求項1記載のプロセス。

【請求項8】 前記キャリアガスは、 $\text{CO}_2$ 、アルゴン、他の不活性ガス、および、これらの混合ガスの中から選択されていることを特徴とする請求項7記載のプロセス。

【請求項9】 前記酸化性ガスは、 $10 \sim 3000\text{ vpm}$ の酸素を含有していることを特徴とする請求項7または8記載のプロセス。

【請求項10】 前記酸化性ガスは、 $\text{CO}_2$ と $10\text{ vpm}$ の酸素とから構成されていることを特徴とする請求項9記載のプロセス。

【請求項11】 前記酸化性ガスは、アルゴンと $1000\text{ vpm}$ の酸素とから構成されていることを特徴とする請求項9記載のプロセス。

【請求項12】 前記保持温度は、 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ とされていることを特徴とする請求項1記載のプロセス。

【請求項13】 前記保持温度は、 $1350^\circ\text{C}$ とされていることを特徴とする請求項12記載のプロセス。

【請求項14】 前記酸化性ガスによって供給される前記酸素のポテンシャルは、約 $-100\text{ kJ/mol}$ であることを特徴とする請求項1記載のプロセス。

【請求項15】 前記炉の温度降下は、 $900 \sim 1500^\circ\text{C/h}$ の割合とされることを特徴とする請求項1記載のプロセス。

【請求項16】 予め、前記セラミックに対して研磨処理を施しておくことを特徴とする請求項1記載のプロセス。

【請求項17】 セラミックの微小構造の研究のための方法であって、前記セラミックの粒状構造を、請求項1～16のいずれかに記載の熱エッチングプロセスによって顕在化させ、そのようにして顕在化された構造に対して、解析操作、および/または、測定操作、および/または、観測操作の1つまたは複数を行うことを特徴とする方法。

【請求項18】 前記解析操作および/または測定操作および/または観測操作は、光学的または電子的手段による前記セラミックの表面の観測と、結晶のサイズの測定と、を含んでいることを特徴とする請求項17記載の方法。

【請求項19】 前記結晶サイズ測定を、前記光学手段に関連して得られたイメージの解析ソフトウェアを使用して行うことを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項20】 熱エッチングされた研磨済セラミックであって、該セラミックの表面が、一様にエッチングされており、かつ、顕在化された結晶粒界のグループの形状が、対称かつ均一かつ規則的であることを特徴とセラミック。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化性雰囲気下におけるセラミックの熱エッチングプロセスに関するものであり、結晶粒界の顕在化（または、可視化）および粒状構造の研究を、特別の目的としている。

【0002】本発明は、工業用および原子力用のセラミックに応用され、特に、 $\text{UO}_2$ や $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ 混合体に応用される。

## 【0003】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】材料の構造的な研究においては、通常、材料の組織の解析のために、その材料を金属組織学的に注意深く準備する。

【0004】構造を研究するには、構造の異なる構成要素を認識する必要がある。したがって、材料の結晶粒径の測定を可能とするためには、結晶粒界（結晶粒どうしの間の境界部分）を正確に明らかにしなければならない。多相材料の場合、結晶粒径は、各相に関して個別に測定されなければならない。

【0005】イメージ解析ソフトウェアを含む、粒径に関しての測定方法の自動化には、高品質のイメージの獲

得を必要とする。この品質は、結晶粒界の品質に関連しており、したがって、使用されているエッチングプロセスに関連している。エッチングプロセスの中では、セラミックの場合には、酸による化学的なエッチングプロセスを参照することができる。

【0006】化学的エッチングプロセスは、例えば、V. Tebaldi氏による“Kernforschungund Technologie”, Metallography and Thermal Analysis of Ceramic Nuclear Fuels - a handbook for laboratory assistants and test engineers, commission of the European Community, 1988, EUR 11716 DEという業績の中に記載されている。

【0007】物理化学的な観点からは、 $UO_2$  の場合のような、単相試料の研磨面の化学的酸エッチングは、2つの同時発生的な機構の作用に要約される。すなわち、一結晶配向の関数としての異なる速度での結晶粒表面のエッチング。このような結晶粒の面形成は、反射率の相異を誘発し、このことは、光学顕微鏡による観測時における、結晶粒どうしの区別を可能とする。

一結晶欠陥や不純物の存在に基づく結晶粒界における特定の局所的エッチング。このエッチングは、結晶粒界の位置にグループを形成し、グループ形状は、表面張力および粒間張力に依存する。したがって、グループは、2つの隣接する結晶粒どうしの間の結晶配向の差に直接的に関連することとなり、そのため、試料の平面内における不均一性を示すこととなる。

【0008】ウラン燃料とプルトニウム燃料との混合物のような、多相セラミックの場合には、異なる相どうしの化学ポテンシャルが、同一ではない。このような化学ポテンシャルの差は、意味のあるものであって、最終的には、ある相と他の相とではエッチングの進み具合に差が出ることとなる。

【0009】したがって、(U, Pu)  $O_2$  燃料の微小構造の顕在化は、この原理に対応する。

【0010】この特異性により、科学者は、2つの特定の化学的エッチングプロセスを使用して、大きなおよび小さなプルトニウム含有量の領域の粒状構造を、個別的に研究することができる。

一限られたPu濃度(マトリクス)を有する領域を顕在化させるための第1エッチングプロセスは、酸溶液( $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、 $H_2SO_4$ )を使用して、雰囲気温度において、2時間20分にわたる処理によって行われる。

一その後、試料は、再研磨される。その次に、70℃において1～3分間にわたって第2酸エッチング( $H_2O$ 、 $H_2SO_4$ 、 $NH_4NF_2$ )が施される。これにより、大きなおよび小さなPu含有量の領域を含むすべての表面を顕在化させることができる。

【0011】しかしながら、第2のエッチングプロセスを制御することが特に困難である。というのは、限られたプルトニウム含有量しか有していない領域が、過剰の

顕在化するなわち現象を受けやすいからである。

【0012】セラミックの化学的エッチング、特に、核燃料用セラミックの化学的エッチング、なかでも、

(U, Pu)  $O_2$  タイプの化学的エッチングは、次のようないくつかの欠点を有している。

一上記の理由により、セラミック部分の様な顕在化ができないこと。

一各ケースについて新しい溶液から開始することのために、再現性のある顕在化プロセスを確立することが困難であること。

一複数の結晶粒の複数の結晶配向によって形成される色が結晶粒により異なることのために、粒径測定の実行ができないこと。

一グローブボックス内において、放射性廃棄物が形成されることと(「原子力用」セラミックの場合)、酸蒸気の放出によって周辺設備が腐食すること。

【0013】結晶粒界の不完全な顕在化に基づいて、化学的にエッチングされたセラミックまたは燃料上において得られたイメージが、平凡な品質のものであってイメージの自動処理や自動解析に不向きなものであることのために、セラミックの、特に核燃料として作用するセラミック(「原子力用」セラミック)の結晶粒界の顕在化のための化学的エッチングの使用が不満足なものであることが、上記により示されている。

【0014】結晶粒界を顕在化するための他の方法は、熱エッチングである。この方法は、アルミナ、シリコンカーバイド、あるいは、酸化セリウム等の工業用セラミックの粒状構造の研究のために、現在、使用されているものである。

【0015】熱エッチングは、蒸気または液相の存在下において多結晶性固体との熱力学的平衡のもとに多結晶性固体を温度Tにまで加熱したときには、材料の拡散転移機構(表面拡散、体積拡散、および、凝縮蒸発)の結果として、結晶粒界の発現ラインにおいてグループが発生することを原理としている。この現象は、図1に示されており、図1においては、熱的に発現されたグループが示されている。

【0016】セラミックの熱エッチングは、一般に、セラミックの製造時に使用された雰囲気と同じ雰囲気下で行われる。

【0017】 $UO_2$  の熱エッチングは、既に研究されているものの、還元性熱エッチングという特定の条件下でしか研究されていない。文献に開示された熱エッチングの実験は、通常、例えば1700℃で2週間といったように、熱エッチング時間と比較すれば格段に長い時間にわたる熱処理を受けた $UO_2$  ペレットに対して行われる。この熱処理は、微小構造を安定化させて、グループの熱エッチングの原因をなす機構以外の機構に由来する結晶粒の他の成長を抑制するために、不可欠である。化学量論的な性質を超えた $UO_{2-x}$  に関して行われた研究

は、酸素/ウラン比が実験時に決定され変化しないような酸化ウランに関して行われた。

【0018】よって、大部分の文献は、還元性環境下または中性環境下における1650～1700℃近傍の高温における $UO_{2-x}$  燃料の熱エッチングを記載している。

【0019】よって、G.C.Grappiolo氏による“Thermal etching as a mean to evidence grain boundaries in high density  $UO_2$ ”と題するenergia nucleare, vol. 11, No. 5, May 1964における文献には、1650℃における酸素雰囲気下における高密度酸化ウランの処理が記載されている。

【0020】同様に、R.L.Colombo氏およびI.Amato氏による“Thermal etching figures in ceramic bodies”と題するJournal of Nuclear Materials 42, (1972) 345-347, North Holland Publishing Co., Amsterdamにおける文献には、1700℃近傍の温度における還元性酸素雰囲気下における、アルミナや $UO_2$ のようなセラミックの熱エッチングが記載されている。

【0021】我々の知り得る限りにおいては、 $MOX$ のような酸化プルトニウムと酸化ウランとの混合物の熱エッチングは、文献には、これまで記載されていない。

【0022】発明者らは、還元性雰囲気下において、特に、1650℃において乾燥 $H_2$  雰囲気下で15分という条件で、 $UO_2$  試料に対して熱エッチング操作を行うことにより、還元性雰囲気下における熱エッチングによって得られた結晶粒界の顕在化は、化学的エッチング操作の後に得られた品質よりも、より良好な品質であることを示した。しかしながら、いくつかの欠陥および欠点が残されている。特に、一光学イメージにおいて、結晶粒界が非一様であること。このため、自動的に二値処理された結晶粒界ネットワークは、不連続的なものとなり、イメージ処理ステージにおいて、手動でかなりの補正が必要となる。一材料表面上において、スクラッチやリッジといった結晶欠陥または転位が顕在化されること。これは、背景ノイズを形成し、試料が多孔性である場合には、なおさら有害である。というのは、空隙と背景ノイズと結晶粒界ネットワークとの間の区別が不明瞭となるからである。一熱衝撃に対して適用可能な炉技術が必要であること、および、1700℃までの急速な温度上昇が必要であること。

【0023】そのような炉技術は、実現が困難であるとともに非常に面倒なものである。焼結温度を超え得るようなそのような高温で処理することは、粒径測定を誤らせ得る結晶成長現象を引き起こしやすい。

【0024】発明者らは、また、 $(U, Pu)O_2$  燃料の還元性条件下における熱エッチング時の同じ現象を明らかにした。

【0025】かくして、熱エッチング試験が、5%の水素および2600 v p mの $H_2O$  を含有したアルゴン雰

囲気下における1600℃近傍の高温での10～30分間という条件で行われ、特に結晶粒界の熱エッチングにおける非一様性に関して、酸化ウランに対して得られた表面と同じ表面が $(U, Pu)O_2$  燃料において得られることが明らかとされた。

【0026】さらに、特定の $(U, Pu)O_2$  の場合には、化学的エッチングの場合とは異なり、還元性熱エッチングは、プルトニウムを多く含有する領域を識別可能に顕在化することができない。

【0027】還元性条件の下での、とりわけ、湿潤された水素条件の下での、 $(U, Pu)O_2$  燃料の熱エッチングにおいては、結晶粒どうしの間の局所的なプルトニウム含有量の関数としてのエッチングの差が、得られない。

【0028】しかしながら、 $(U, Pu)O_2$  製核燃料の徹底的な特徴づけには、プルトニウム含有量の大きな領域と小さな領域との粒径を区別して測定することが必要である。それには、領域が、個別的に識別されなければならない。この条件が、従来技術による還元性雰囲気下における熱エッチングにおいては、満足されていない。

【0029】本発明の目的は、従来プロセスの欠点、制限、および、不完全さを排除するとともに従来のエッチングプロセスにおいて発生していた問題点を解決し得る、セラミックの、特に、 $UO_2$  や $(U, Pu)O_2$  のようないわゆる「原子力」用セラミックの、粒状構造を詳細に解明することを意図したエッチングプロセスを提供することである。

#### 【0030】

【課題を解決するための手段】上記目的および他の目的は、セラミックの熱エッチングプロセスであって、本発明に基づき、 $-75 kJ/mol \sim -125 kJ/mol$  の酸素の化学ポテンシャルを供給する酸化性ガスにより構成された制御状態の雰囲気下における炉内で熱エッチングを行うとともに、

一初期温度から保持温度に向けて、 $900^\circ C/h \sim 1500^\circ C/h$  の割合で、前記炉内において急速に温度を上昇させるステージと、

一前記保持温度を $1250^\circ C \sim 1450^\circ C$  とするとともに保持時間を15分間～30分間とするステージと、一前記温度を最終温度にまで下げるステージと、を備えるセラミックの熱エッチングプロセスによって達成される。

【0031】セラミックの熱エッチングは、従来技術において公知である。しかしながら、公知のエッチングプロセスは、還元性雰囲気かつ高温下で行われるものであって、酸化性雰囲気かつ低温下で行われるものではない。

【0032】請求項1記載の状況下における熱エッチングは、工業用セラミックであるか原子力用セラミックで

あるかにかかわらず、すべてのタイプのセラミックに関して、従来技術においては、開示も示唆もされていない。

【0033】1250℃～1450℃といった比較的低温で操作される本発明による酸化性熱エッチングプロセスは、化学的エッチングプロセスの欠点を、一切有していない。

【0034】つまり、酸溶液を一切使用しない。そのため、設備の腐食が発生しない。原子力用セラミックの場合には、放射性廃棄物が一切生成されず、エッチングプロセスの後段側に処理設備を設ける必要がない。

【0035】還元性雰囲気下での熱エッチングプロセスと比較すると、本発明によるプロセスにおいて使用される温度(1250℃～1450℃)は、かなり低い温度であり、簡易な技術に基づく炉を使用することができる。そのため、面倒さがずっと少ない。よって、モリブデン製抵抗器を、ずっと脆性の小さいランタンクロム製抵抗器に置き換えることができる。

【0036】また、焼成温度以下の比較的低いエッチング温度を使用することによって、エッチング後にセラミックに対してなされる測定に誤差をもたらしてしまうような、粒状成長現象および他の現象を制限することができる。

【0037】しかしながら、従来の化学プロセスおよび熱プロセスとは違って、本発明によるプロセスの本質的な特徴点は、従来では得られなかった品質で、結晶解析のための顕在化をもたらす得ることである。

【0038】試料の表面全体の結晶粒界に関して、イメージ解析によって自動的に分割可能なまた処理可能な満足のいく光学イメージが得られる。

【0039】セラミック表面は、均一な形態で一様に顕在化されるようにしてエッチングされる。言い換えれば、すべての結晶粒界がエッチングされて顕在化される。結晶粒界のところに現れたグループの形状は、対称かつ均一かつ規則的である。これに対して、従来技術によるプロセスであると、結晶粒界のところの多数のグループが明らかに非対称となる。

【0040】このような結果は、 $-75 \sim -125 \text{ kJ/mol}$ という、好ましくは、 $-100 \text{ kJ/mol}$ という、本発明による特定の酸素の化学ポテンシャル範囲を適用することによって、特に、得られる。

【0041】最後に、本発明による熱エッチングの保持時間は、15～30分間であって、かなり短く、時間的に有利である。

【0042】本発明による熱エッチングが行われる装置は、炉である。しかしながら、炉という用語は、本発明によるプロセス条件の下にエッチングを行い得るような、任意の設備、容器、等を包含している。

【0043】炉としては、例えば、全体的に小さな熱慣性(または、熱容量)を有していて大きな温度上昇率や

温度降下率が可能であるような、任意の適切な熱エッチング炉とすることができる。

【0044】本発明によるプロセスに対して適切なタイプの炉としては、例えば、縦型管状炉、または、熱平衡炉を例示することができる。

【0045】炉は、制御された状態の雰囲気とされる。このことは、一般に、炉の内部空間内の雰囲気を構成する組成が、例えば制限された所定の流速とされた酸化性ガスでもって炉の内部空間を連続的に排気することにより、完全に制御されることを意味している。

【0046】いわゆる「工業用」セラミックであるかあるいはいわゆる「原子力用」セラミックであるかにかかわらず、すべての任意のセラミックを、本発明によるプロセスでもって処理することができる。

【0047】処理されるセラミックは、好ましくは、例えば、アルミニウム酸化物、セリウム酸化物、 $\text{PuO}_2 \cdot \text{UO}_2 \cdot \text{ThO}_2$ 等のアクチノイド族の金属の酸化物、および、(U, Pu)  $\text{O}_2$ のような上記金属酸化物の混合物の中から選択された1つまたは複数の耐火性金属酸化物から構成される。

【0048】セラミックは、単相セラミックとすることができる。しかしながら、例えば二相セラミックのような多相セラミックとすることもできる。本発明によるプロセスは、多相セラミックに対して特に有効に適用される。その場合、多相セラミックの様々な領域を顕在化することができる。このようなことは、従来技術では不可能であった。

【0049】有利には、本発明においては、セラミックは、 $\text{UO}_2$ 粉末から調製され好ましくはペレットの形態とされた核燃料であり、あるいは、MOXタイプの核燃料である。MOXとは、通常、いわゆるMIMAS (Micronization of MASTerblend、原混合物の粉砕) プロセスによる酸化ウラン粉末と酸化プルトニウム粉末との混合物のペレット化および焼成によって製造された核燃料(原子力用セラミック)である。

【0050】この製造プロセスであると、親混合領域または母混合領域( $\text{PuO}_2$ を高濃度で含むようなプルトニウム含有アイランド)が、焼成後においてもマトリクス( $\text{PuO}_2$ 濃度が小さな領域であって、本質的には $\text{UO}_2$ から構成されている領域)内に残っており、プルトニウムの特有の分布、および、ペレット内での粒径の特有の分布の起源をなすような、MOX核燃料の個別の微小構造を生成する。

【0051】このような複雑な構造の特徴づけは、従来は極度に困難なものであったけれども、本発明によるプロセスによって可能とされた。

【0052】MOXに対して適用された本発明によるプロセスは、マトリクスと、プルトニウム含有アイランドまたは親混合領域と、を個別に可視化し得るような選択的エッチングをもたらすという、さらなる効果を有して

いる。本発明によるプロセスを通して驚異的な態様で得られたこのようなエッチングの差は、還元性条件下での熱エッチングプロセスでは決して得られなかったものであり、 $-75 \sim -125 \text{ kJ/mol}$ という好ましくは $-100 \text{ kJ/mol}$ という本発明のプロセスにおいて使用されている特定の酸素の化学ポテンシャルによるものである。

【0053】よって、例えば $-150 \sim -200 \text{ kJ/mol}$ といったような上記範囲外の酸素の化学ポテンシャルとされた酸化性の低いエッチング条件においては、マトリックスの他の領域から、高濃度でプルトニウムを含有したプルトニウム含有アイランドを識別することができない。

【0054】酸化性ガスは、好ましくは、キャリアガス（または、ベクターガス（vectorgas））と酸素とから構成される。

【0055】キャリアガスは、好ましくは、 $\text{CO}_2$ 、アルゴン、窒素等の他の不活性ガス、および、これらの混合ガスの中から選択される。

【0056】有利には、キャリアガスは、 $\text{CO}_2$ である。 $\text{CO}_2$ であると、より良好な品質の結晶構造の可視化が可能であることがわかった。その理由は、 $\text{CO}_2$ が、熱処理時の温度でもってインサイチュで（または、リアルタイムで）分解され、その結果、以下に示す量よりも多くの酸素を供給するからである（すなわち、分解後における酸素濃度は、以下に示すような $10 \sim 3000 \text{ vpm}$ ではなく、 $100 \sim 3000 \text{ vpm}$ である）。

【0057】酸化性ガス中における酸素濃度は、好ましくは $10 \sim 3000 \text{ vpm}$ であり、さらに好ましくは $100 \sim 1000 \text{ vpm}$ であり、例えば $1000 \text{ vpm}$ である。

【0058】好ましい酸化性ガスは、（出口において） $\text{CO}_2$ と $10 \text{ vpm}$ の酸素とから構成される。他の酸化性ガスは、アルゴンと $1000 \text{ vpm}$ の酸素とから構成される。この場合、酸素のポテンシャルは、本発明による範囲内とされる。

【0059】上記においては、エッチング温度、すなわち、保持温度が、 $1250 \sim 1450^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ であり、 $1350^\circ\text{C}$ 付近の温度が、得られる顕在化品質およびイメージの観点から優れた妥協点であると思われることを示した。

【0060】格別に好ましいエッチング条件は、 $\text{UO}_2$ およびMOXセラミックに対して、例えば、 $1350^\circ\text{C}$ 、30分間であり、かつ、 $\text{CO}_2 + 10 \text{ vpm O}_2$ 雰囲気である。

【0061】温度保持後における炉の温度降下は、通常、温度上昇時と同じとされる。すなわち、最終温度に向けて、 $900 \sim 1500^\circ\text{C/h}$ の割合とされる。

【0062】初期温度および最終温度は、通常、周囲温度とされる。

【0063】本発明によるプロセスは、通常、大気圧（ $1 \text{ atm}$ ）下で行われる。

【0064】通常、実際の熱エッチングの前には、つまり、セラミックが炉内に導入されるに先立って、セラミックは、例えば $15 \mu\text{m}$ というようなより小さな粒径の例えば研磨紙を使用して研磨処理を受ける。通常、最終研磨は、例えば $1 \mu\text{m}$ の粒径のダイヤモンドペーストで被覆された例えばフェルトを使用して行われる。

【0065】本発明は、また、セラミックの微小構造の研究のための方法であって、一前記セラミックの粒状構造を、上述の本発明による熱エッチングプロセスによって顕在化させ、一そのようにして顕在化された構造に対して、解析操作、および/または、測定操作、および/または、観測操作の1つまたは複数を行うような方法に関するものである。

【0066】好ましくは、前記操作は、当業者に公知の任意の解析操作および/または測定操作および/または観測操作とすることができる。しかしながら、好ましくは、光学的または電子的手段によるセラミック表面の観測と、結晶のサイズの測定と、を含んでいる。

【0067】有利には、結晶サイズ（または、結晶粒径）測定は、光学顕微鏡等の光学手段に関連するイメージのための解析ソフトウェアを使用して行われる。

【0068】最後に、本発明は、熱エッチングされた研磨済セラミックであって、このセラミックの表面が、一様にエッチングされており、かつ、顕在化された結晶粒界のグループの形状が、対称かつ均一かつ規則的であるセラミックに関するものである。

【0069】本発明の他の特徴点および利点は、添付図面を参照した例示としての非限定的な以下の説明により明瞭になるであろう。

【0070】

【発明の実施の形態】図1は、熱的に顕在化された、結晶粒界におけるグループを示す側断面図である。図2は、化学的に顕在化された、 $\text{UO}_2$ の第Aバッチの試料の光学イメージを示す図である。図3は、乾燥 $\text{H}_2$ 雰囲気下で $1650^\circ\text{C}$ において15分間にわたって熱エッチングされた、 $\text{UO}_2$ の第Aバッチの試料の光学イメージを示す図である。図4は、化学的エッチングの後において得られた（一点鎖線）、および、 $\text{CO}_2$ と $10 \text{ vpm O}_2$ との混合ガス中における $1250^\circ\text{C}$ 、 $1350^\circ\text{C}$ 、および、 $1450^\circ\text{C}$ のそれぞれにおいての熱エッチング操作の後において得られた（それぞれ、長い破線、実線、および、短い破線）、 $\text{UO}_2$ の第Aバッチの粒径密度曲線を示すグラフであり、縦軸は、単位を%としたときの頻度を示しており、横軸は、単位を $\mu\text{m}$ としたときの等価直径を示している。図5は、図4と同じグラフであって、化学的エッチングの後において得られた（一点鎖線）、および、 $\text{CO}_2$ と $10 \text{ vpm O}_2$ との混合ガス中における $1350^\circ\text{C}$ および $1450^\circ\text{C}$ のそれぞれにお



いての熱エッチング操作の後において得られた（それぞれ、実線、および、短い破線）、 $\text{UO}_2$  の第Bパッチの粒径密度曲線を示している。図6は、図4および図5と同じグラフであって、化学的エッチングの後において得られた、および、 $\text{CO}_2$  と  $10 \text{ v p m O}_2$  との混合ガス中における  $1450^\circ\text{C}$  の熱エッチング操作の後において得られた、 $\text{UO}_2$  の第Cパッチの粒径密度曲線を示している。図7は、 $\text{CO}_2$  と  $10 \text{ v p m O}_2$  との混合ガス中において  $1350^\circ\text{C}$  で30分間にわたる熱エッチングの後において得られた、第MOX 2パッチの試料の光学イメージ（顕微鏡写真）である。図8は、 $\text{CO}_2$  と  $10 \text{ v p m O}_2$  との混合ガス中において  $1350^\circ\text{C}$  で30分間にわたる熱エッチングの後において得られた、第MOX 1パッチの試料の光学イメージである。図9は、図8の光学イメージに対応するX線イメージである。図10は、 $\text{CO}_2$  と  $10 \text{ v p m O}_2$  との混合ガス中において  $1350^\circ\text{C}$  で30分間にわたる熱エッチングの後において得られた、第MOX 1パッチの試料の光学イメージである。図11は、図10の光学イメージに対応するX線イメージである。図12は、図4～図6と同じグラフであって、化学的エッチングの後において得られた、および、 $\text{CO}_2$  と  $10 \text{ v p m O}_2$  との混合ガス中における  $1350^\circ\text{C}$  で30分間にわたる熱エッチング操作の後において得られた、第MOX 1パッチの試料の粒径密度曲線を示している。図13は、図12と同じグラフであって、試料が第MOX 2パッチである点が相違している。図14は、 $\text{Ar}$  と  $10 \text{ v p m O}_2$  との混合ガス中において  $1650^\circ\text{C}$  でエッチングされた第Aパッチ（ $\text{UO}_2$ ）の試料の電子イメージ（顕微鏡写真）であって、非対称な結晶粒界を示している。図15は、図14に示す顕微鏡写真を拡大したものである。図16は、 $\text{CO}_2$  と  $10 \text{ v p m O}_2$  との混合ガス中において  $1350^\circ\text{C}$  でエッチングされた第Aパッチの試料の電子イメージであって、一様に顕在化されていることが示されている。図17は、 $\text{Ar}$  と  $10 \text{ v p m O}_2$  との混合ガス中（プロファイルa）および  $\text{CO}_2$  と  $10 \text{ v p m O}_2$  との混合ガス中（プロファイルb）において熱エッチングされた  $\text{UO}_2$  に関しての、原子結合力マイクロスコープ（AFM）によって測定された結晶粒界のプロファイルを示す説明図である。

【0071】以下の説明および例示は、 $\text{UO}_2$  およびMOX製原子力用セラミック試料の作製、化学的エッチングプロセスによる試料の処理、還元性雰囲気下における熱エッチングプロセスによる試料の処理、および、本発明による酸化性雰囲気下における熱エッチングプロセスによる試料の処理、さらには、この処理によって得られた結果およびエッチング処理によって微小構造が顕在化された処理済みセラミックの結晶粒径の測定を示している。

#### 【0072】1. 試料の作製

1. 1. 研究用試料の特性（ $\text{UO}_2$  およびMOX）研究された酸化ウランペレットは、製造された3パッチの試料（A、B、C）から得られた。特に、異なる特性の二酸化ウラン粉末（乾燥した工程または湿潤した工程、第1パッチおよび第2パッチ）と、異なる条件下で焼結された二酸化ウラン粉末と、から得られた。

【0073】MOX燃料ペレットは、湿潤した工程をなす第1パッチおよび第2パッチからの2つのタイプの  $\text{UO}_2$  に関するMIMAS（Micronization of MASTerblend、原混合物の粉砕）プロセスによる同様の条件下で製造された2パッチ（MOX 1、および、MOX 2）から得られた。

【0074】使用された  $\text{UO}_2$  粉末は、La Hague再処理プラントからのものであり、積層ペレットまたは積層ウェハをベースとした正形状のものである。

【0075】MIMASプロセスは、当業者には公知であり、ここでは説明しない。

#### 【0076】1. 2. 試料の結晶観察用準備

試料の作製、研削、および、研磨は、イメージ解析による材料の微小構造研究のためのきわめて重要なステージをなしている。特に注意深く行われなければならない、また、研究対象をなす材料にとって適切な方法で行われなければならない。

【0077】直径が8mmで高さが12mmの円柱状ペレットとされた試料は、すべてのものが、同様の性質からなる比較的高密度とされており、95%付近の密度である。引き続いて、試料の結晶観察用準備が、同じ手順にしたがって行われる。

【0078】研削、および、アラルダイト（Araldite）樹脂といった樹脂によるコーティングの後に、粒子サイズがそれぞれ  $76 \mu\text{m}$ 、 $35 \mu\text{m}$ 、 $22 \mu\text{m}$ 、および  $15 \mu\text{m}$  の異なる複数のサンドペーパーによる予備研磨が行われる。その後、約  $1 \mu\text{m}$  の結晶を有したダイヤモンドペースト付きのフェルトを使用して、最終研磨が行われる。

【0079】表面は、各（予備）研磨ステージのたびごとに、試料を水性バスに含浸して超音波洗浄を行うことにより、クリーニングされる。樹脂に対してある程度の加熱を行い、引っ張ることにより、試料を解放することができる。

#### 【0080】2. 実験用熱エッチング設備

熱エッチング炉の格別の特徴点は、主に、熱慣性が小さいことである。そのため、かなり大きな温度上昇（および下降）速度を実現することができる。以下の例においては、対象をなす雰囲気および／または対象をなす酸化物（ $\text{UO}_2$  または（ $\text{U}$ 、 $\text{Pu}$ ） $\text{O}_2$ ）に応じて、2つのタイプの炉が使用されている。

#### 【0081】2. 1. 縦型管状炉

酸化性雰囲気のもとで  $\text{UO}_2$  の熱エッチングを行うために、すなわち、本発明によるプロセスの範囲内において

熱エッチングを行うために、PYROX VT 30（登録商標）縦型管状炉が使用される。この炉は、4つのランタンクロム抵抗器によって加熱される。

【0082】4つの抵抗器の中央に配置された作業チューブは、稠密でしっかりと固定された $Al_2O_3$ から形成されている。

【0083】チューブには、両端部に、ステンレス鋼製フランジがしっかりと固定されており、これにより、制御された雰囲気下で動作することができる。水が循環されることにより、フランジの冷却が確保されている。

【0084】炉のシールと、使用される異なる（混合）ガス（ $Ar + 10 \text{ v p m } O_2$ 、 $CO_2 + 10 \text{ v p m } O_2$ ）における酸素成分と、の双方をチェックするために、酸素ゲージ（ジルコニアプローブ）が、炉の出口に設けられており、雰囲気中の酸素分圧を測定している。

【0085】最大の温度上昇速度および下降速度は、本質的にはアルミナチューブの熱衝撃耐性によって制限されるものであって、 $1200^\circ\text{C}/\text{h}$ である。

【0086】炉の等温領域内であることと、測定用熱電対から $1.5 \text{ cm}$ のところにあることと、の双方を満たすように正確に試料を配置することにより、試料の温度精度を $\pm 5^\circ\text{C}$ に保証することができる。

【0087】供給速度および圧力という観点から、ガス供給が制御される（供給速度： $10 \text{ l}/\text{h}$ ）。炉容器は、通常の使用条件下においては、大気圧とされる。

#### 【0088】2. 2. 熱平衡炉

従来技術による還元性雰囲気（ $H_2$  雰囲気）または酸化性雰囲気（ $CO_2$  雰囲気）のもとでMOX燃料および酸化ウランの熱エッチングの研究は、グローブボックス内に配置された NETZSCH STA 429（登録商標）熱平衡炉内で行われた。作業チューブは、稠密でしっかりと固定された $Al_2O_3$ である。実験パラメータは、上記設備の場合と同様である。すなわち、

—温度上昇速度および下降速度は、 $1200^\circ\text{C}/\text{h}$ であり、  
—温度測定の精度は、 $\pm 5^\circ\text{C}$ であり、  
—ガス（ $H_2$  または  $CO_2$ ）の供給速度は、 $10 \text{ l}/\text{h}$ である。

【0089】炉容器は、大気圧とされる。

【0090】下記実験例1～5は、 $UO_2$  燃料に対して行われた熱エッチング操作および化学的エッチング操作を示している。

#### 【0091】実験例1

この実験例においては、化学的エッチングが、 $UO_2$  のA、B、Cのパッチの試料に対して行われる。化学的エッチングは、酸溶液（ $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 、および $H_2SO_4$ ）を使用して行われた。

【0092】化学的エッチングによって顕在化された微小構造（第Aパッチの試料の化学的エッチングに対する結果を示す図2を参照されたい）は、このようなエッチ

ングの欠点を示している。すなわち、特に、結晶粒の各部分の色が異なっており、結晶粒界の顕在化が不完全である。

#### 【0093】実験例2

この実験例においては、 $UO_2$  のA、B、Cのパッチの試料に対して、乾燥雰囲気（乾燥 $H_2$ ）下での熱エッチングが行われる。

【0094】乾燥水素雰囲気下で行われるこのような実験に対する操作条件は、次の表1にまとめられており、温度上昇速度および下降速度は、 $1200^\circ\text{C}/\text{h}$ に固定されている。◎

#### 【表1】

表1：乾燥 $H_2$ ：雰囲気下で行われた実験に対する操作条件

温度（ $^\circ\text{C}$ ）	エッチング時間（分）
1550	30
1550	60
1600	15
1600	30
1650	15
1650	30

【0095】エッチングされた微小構造の光学的観測（図3を参照されたい）は、 $1650^\circ\text{C}$ という温度および15分間という保持時間において、最良の結果が得られることを示している。

【0096】顕在化は、化学的エッチング後において得られたものよりも良好な品質であるけれども、いくつかの上記欠点が、未だに残されている。すなわち、得られた光学イメージが非一様である（図3を参照されたい）。

【0097】よって、自動的に二値化された結晶粒界ネットワークは、不連続なものとなり、イメージ処理ステージにおいてかなりの手動での補正を必要とする（図3を参照されたい）。リッジ等の結晶欠陥が、材料の表面上に現れている。あるいは、転位として現れている。このような欠陥は、背景ノイズを形成し、試料が多孔質である場合には、なおさら厄介なものである。というのは、そのため、空隙と背景ノイズと結晶粒界ネットワークとの区別が困難であるからである。さらに、この場合には、熱衝撃に対して適切な、また、 $1700^\circ\text{C}$ 付近までの急速な温度上昇に対して適切な、炉技術を有していることが必要である。

#### 【0098】実験例3

この実験例においては、本発明に基づいて、 $UO_2$  の第Aパッチの試料に対して、酸化性雰囲気下での熱エッチングが行われる。酸化性雰囲気は、アルゴンと $10 \text{ v p}$

mのO<sub>2</sub> とにより形成される。

【0099】様々な試験における操作条件は、次の表2にまとめられている。◎

【表2】

表2：Ar + 10 v p m O<sub>2</sub> 雰囲気下での熱エッチングに対する操作条件

温度 (℃)	エッチング時間 (分)
1300	60
1550	30
1600	30
1650	10
1650	30
1680	5

【0100】結晶観察において得られた効果は、乾燥H<sub>2</sub> 状況下での熱エッチングによって得られた結果と同等であって、同じ欠点を有している（結晶粒界の顕在化が

表3：CO<sub>2</sub> + 10 v p m O<sub>2</sub> 雰囲気下での熱エッチングに対する操作条件

	エッチング温度 (℃)	圧力 (atm)
第Aパッチ	1250	1 atm
	1350	
	1450	
第Bパッチ	1250	1 atm
	1350	
	1450	
第Cパッチ	1250	1 atm
	1350	
	1450	

【0104】CO<sub>2</sub> と10 v p mのO<sub>2</sub> との雰囲気下で行われた酸化性熱エッチングは、優秀な品質の結晶観察における顕在化効果を示し、結晶粒界において非常に様な熱エッチングを示している。特に、例えばH<sub>2</sub> のような還元性雰囲気下での熱エッチング後において存在するエッチング模様（または、エッチング形状）が、存在しない。

【0105】実験例5

この実験例においては、結晶粒のサイズ（または、結晶粒径）が測定され、また、CO<sub>2</sub> の酸化性雰囲気下での熱エッチングの、UO<sub>2</sub> をベースとした核燃料の微小構造の顕在化に対する有効性が示される。特に、このエ

不均一であること、結晶欠陥の顕在化、等）。最良の結果は、1650℃という温度かつ15分間という保持時間、および、1680℃という温度かつ5分間という保持時間、というエッチングパラメータにおいて得られる。

【0101】混合ガス中における酸素の化学ポテンシャルは、1300～1700℃においては、-150～-200 k J / m o l にわたって変化する。したがって、混合ガス中における酸素の化学ポテンシャルは、より低温で動作するような本発明によるプロセスにおいて定義された値の範囲外である。

【0102】実験例4

この実験例においては、本発明に基づいて、UO<sub>2</sub> の第A、B、Cパッチの試料に対して、酸化性雰囲気下での熱エッチングが行われる。酸化性雰囲気は、CO<sub>2</sub> と10 v p mのO<sub>2</sub> とにより形成される。様々な試験における操作条件は、表3にまとめられている。

【0103】唯一の不変パラメータは、熱エッチングの保持時間であり、30分間に固定されている。◎

【表3】

ッチング手法によって、粒子成長という観点から、一切の変更がもたらされないことが示される。

【0106】その検証のために、結晶粒の区画に関して、等価直径に対しての粒径密度が、上記条件における化学エッチングと、CO<sub>2</sub> + 10 v p m O<sub>2</sub> という酸化性雰囲気下における本発明による熱エッチングと、の間において比較された（図4の例を参照されたい）。

【0107】また、範囲に関しての解析によって確立された平均直径の決定が行われ、また、四分位数が計算される。これにより、様々なエッチング操作に関しての、粒径分布の分散を特徴づけることができる。

【0108】測定範囲のうちの分類されたランダムな構

成に基づく最小でも1800個の区画における結晶粒の解析を含むサンプリングプランが適用される。

【0109】この例においては、第A、B、Cパッチにおける酸化ウラン試料に関しての、エッチング温度の影響、特に、1250、1350、1450℃のエッチング温度の影響、について研究する。すべての場合において、エッチング時間は、30分間である。

【0110】得られた結晶粒径密度（または、結晶粒サイズ密度）が、第A、B、Cパッチの試料に関して、それぞれ図4、5、6に示されている。また、エッチング操作後における3つの試料の表面状態も、観測された。この研究から導かれる結論は、処理パッチの各々に対して、以下に示されている。

【0111】第Aパッチ：1350℃までの温度であれば微小構造が一切変化することがなく材料がエッチングされる、ように見受けられる。

【0112】1250℃および1350℃における熱エッチングおよび化学エッチングのそれぞれに対する3つの結晶粒径密度曲線が、重ねて表示されていることがわかる（図4）。また、平均粒径が、異なるエッチング操作によって増大することがなく、5μm付近に留まっていることがわかる。このパッチに関しては、1250℃という温度が結晶観測における顕在化のためのより低い温度制限を示しているように見受けられる。しかしながら、それでも、結晶粒界ネットワークを目視確認することができる。

【0113】1450℃においては、少なくとも表面上において、ある種の粒子成長がある。そのため、この温度における顕在化は、わずかに劣るものである。

【0114】この温度においてエッチングされた試料表面の検査により、結晶粒界におけるグループのわずかの過剰エッチングを観測することができる。そして、結晶粒界においては、ある種の結晶粒界の発現—消滅現象が加えられる。

【0115】よって、1350℃が、測定にかかってくるような微小構造の進化をもたらすことなく、適切なイメージ品質を得ることができるつまり自動的に処理または取扱可能なイメージ品質を得ることができる、最良の妥協温度であるように思われる。

【0116】第Bパッチ：図5の結晶粒径密度曲線においては、CO<sub>2</sub>という酸化性雰囲気下における熱エッチングが、結晶粒の分布および平均サイズに変化をもたらさないことが、非常に明瞭に示されている。1350℃および1450℃におけるエッチングは、優秀な結果を示しており、特に、イメージの自動処理を可能としている。

【0117】第Cパッチ：図6は、結晶粒径密度曲線が大いに重なり合っていることを示している。これにより、熱エッチングが第Cパッチの構造を変化させることがない、と断言することができる。結晶粒界ネットワー

クは、例えば1450℃において、非常に良く顕在化されており、自動イメージ解析を可能としている。

#### 【0118】実験例6

この実験例においては、上記において特性が与えられたMOX 1、および、MOX 2からなる燃料の試料に関して、化学的エッチングが行われる。化学的エッチングは、2つの酸溶液を使用して行われた。

【0119】まずはじめに、溶液（H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、およびH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）を使用して、プルトニウム過剰度の小さな領域に対しての特定の化学エッチングが行われる。研磨が行われた後に、すべての微小構造を顕在化することができる第2の化学エッチング（H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、およびNH<sub>4</sub>NF<sub>2</sub>）が行われる。

【0120】各エッチング操作の後に顕在化された微小構造は、化学的エッチングの欠点、特に、結晶粒の各部分の様々な色づけが起こること、また、結晶粒界の顕在化が不完全であること、を明瞭に示している。

#### 【0121】実験例7

この実験例においては、MOX 1、および、MOX 2のパッチの試料に対して、5%の水素と2600 v p mのH<sub>2</sub>Oを含有したアルゴンからなる還元性雰囲気下において、1600℃近傍の温度および10～30分間という保持時間という条件で、熱エッチングを行う。

【0122】試験を行うと、セラミック表面の顕在化に関して、結果的に非一様な光学イメージになってしまうという酸化ウランに関して得られた結果と同じであった。

#### 【0123】実験例8

この実験例においては、本発明に基づいて、MOX 1、および、MOX 2のパッチの試料に対して、酸化性雰囲気下で熱エッチングが行われる。酸化性雰囲気は、CO<sub>2</sub>と10 v p mのO<sub>2</sub>とにより形成される。エッチング温度は、1350℃に固定されており、エッチング時間は、30分間に固定されている。

【0124】2つの試料MOX 1およびMOX 2に関して得られた結晶観測学的な顕在化が、図7および図8に示されている。これらの図は、1350℃、30分間という条件でCO<sub>2</sub>雰囲気下でエッチングされた2つの試料の光学イメージである。これらの図は、全体構造が完全に明らかとされていることを示している。

【0125】しかしながら、結晶粒界の熱エッチングは、一様ではない。ある隔離された領域の結晶粒界は、白色であり、一方、結晶粒界の他の部分は、黒色の線により特徴づけられている。このような構成は、通常、二酸化ウランの結晶粒界の場合に出現する。

【0126】CO<sub>2</sub>環境下において熱エッチングされたMOX 1の結晶観測部分の同じ領域どうしの間の比較が、光学顕微鏡によって、それが行われる投光マイクロプローブ（Castaing microprobe）を使用して、観測された。

【0127】図8および図10は、熱エッチング後に得られたMOX 1の光学顕微鏡写真を示している。これらの図は、マイクロプローブを使用して得られた同じ領域についてのプルトニウムのX線イメージを示している図9および図11と比較される。

【0128】プルトニウム濃度が高くなるにつれて、X線イメージの特徴領域が、より明瞭にまたはより明るくなっている。光学イメージとX線イメージとを比較すると、プルトニウムを含有した結晶粒（高濃度でプルトニウムを含有したアイランドを構成する結晶粒）に対応して結晶粒界が白く見えることが、明瞭にわかる。

【0129】よって、選択的エッチングであると、より低濃度の領域（マトリクス）と比較して、プルトニウムが高濃度の領域（親混合物（parent mixture））を、より明瞭とすることができる。

【0130】本発明によるCO<sub>2</sub> 雰囲気下での酸化性熱エッチング後における、結晶粒中の局所的プルトニウム含有量に応じたこのエッチングの差は、従来技術による還元性条件下での、すなわち、湿潤した水素下での熱エッチングにおいては、起こらないことに注意されたい。

【0131】MOXに対して使用されたときに、本発明による方法の予想外の好結果および驚くべき利点の1つをなすこのようなエッチングの差は、エッチング時に使用されたガス混合物により課せられた、本発明による酸素の特定の化学ポテンシャルに関連しているものと思われる。

#### 【0132】実験例9

この実験例においては、実験例5と同様に、結晶粒のサイズが測定され、また、実験例8の条件下におけるCO<sub>2</sub> の酸化性雰囲気下での熱エッチングの、MOXの微小構造の顕在化に対する有効性が示される。そして、化学エッチングと熱エッチングとに関して、それぞれの後における結晶粒断面積の個々の解析によって得られた結晶粒サイズの測定結果が比較される。

【0133】MOX 1およびMOX 2という試料に対して得られた結晶粒径密度の曲線が、図12および図13に示されている。これらの図においては、化学エッチングと熱エッチング（実験例8の条件）との後において得られた結晶粒径の密度の曲線が、それぞれ、点線および実線の形態で示されている。

【0134】化学エッチングと熱エッチングとの後において得られた結晶粒の断面の粒径密度の曲線が、比較さ

れる。これにより、CO<sub>2</sub> 下での酸化性熱エッチングが、MOX燃料の微小構造を変化させることがなく、結晶粒界の様な顕在化を行い得ることが示される。

#### 【0135】実験例10

この実験例においては、走査型顕微鏡（PHILIPS FEG XL 30 電界効果型顕微鏡）を使用して、アルゴン+10 v p m O<sub>2</sub> という酸化性雰囲気下において1650℃で3分間熱エッチングされた、水素という還元性雰囲気下において1650℃で15分間熱エッチングされた、また、CO<sub>2</sub> +10 v p m O<sub>2</sub> という酸化性雰囲気下において1350℃で30分間熱エッチングされた、UO<sub>2</sub> 試料の1つ（第Aバッチ）について、観測がなされる。

【0136】このような観測により、アルゴン雰囲気下またはH<sub>2</sub> 雰囲気下においては、結晶粒界のある種のグループが、その形状において明確な非対称性を有していることが示された（図14および図15）。しかしながら、使用されている光学系の口径数の結果として、光学顕微鏡によって観測可能な結晶粒界とは違い、すべての結晶粒界がエッチングされて顕在化されていることに注意されたい。CO<sub>2</sub> 雰囲気下においては、表面が一様にエッチングされて、グループの形状が、対称かつ一様であることがわかる（図16）。

#### 【0137】実験例11

この実験例においては、原子間結合力顕微鏡（A.F.M. Nanoscope 2（登録商標））を使用して、UO<sub>2</sub> に対してなされる酸化性エッチング操作の各々に関して、結晶粒界のところにおけるグループ形状の精密な定量化が行われる。

【0138】図17は、以前の定量的観測を確認するための、アルゴン雰囲気下（プロファイルa）およびCO<sub>2</sub> 雰囲気下（プロファイルb）において熱的に顕在化された結晶粒界の2つの標準的なプロファイルを示している。CO<sub>2</sub> 雰囲気下においてエッチングされた試料の結晶粒界は、対称であって、規則的な形状を有している。これら結晶粒界に関してA. F. M. によって測定された両プロファイルは、表4における値によって明瞭とされているように、Ar 雰囲気下でエッチングされた試料に関して測定された数値とは違って、深さ（P）、幅（L）、および、高さ（H）のそれぞれにおいて大きな乱れがないことを示している。◎

#### 【表4】

表4：原子間力顕微鏡によって測定された、  
結晶粒界におけるグループの特徴的な量

使用された エッチングガス	測定された高さ の最大値および 最小値	測定された幅 の最大値および 最小値( $\mu\text{m}$ ) <sup>*</sup>	測定された深さ の最大値および 最小値( $\text{nm}$ ) <sup>*</sup>
アルゴン+ 10 v p m O <sub>2</sub>	2 ~ 10	0.2 ~ 1	7 ~ 18
CO <sub>2</sub> + 10 v p m O <sub>2</sub>	1 ~ 3	0.5 ~ 0.9	13 ~ 19

## \* 10個の結晶粒界の合計についてなされた測定

【0139】したがって、試料の粒状構造の光学イメージの品質は、結晶粒界の熱エッチング時に形成されたグループの形状により、大いに高められている。

【0140】つまり、Ar + 10 v p m O<sub>2</sub> 雰囲気下（またはH<sub>2</sub> 雰囲気下）において顕在化された、UO<sub>2</sub> 燃料の不規則表面は、光学顕微鏡からの直線的な光ビームを、乱反射する。

【0141】グループ形状の関数として、微小構造の光学イメージは、たとえすべての結晶粒界がエッチングされるにしても、非一様となるであろう。

【0142】これに対して、CO<sub>2</sub> + 10 v p m O<sub>2</sub> 雰囲気下において熱エッチングされた場合には、すべてのグループが形状的に同一であって、微小構造の光学イメージは、一様となる。したがって、自動化されたイメージ解析アルゴリズムによって処理することが可能とされる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 熱的に顕在化された、結晶粒界におけるグループを示す側断面図である。

【図2】 化学的に顕在化された、UO<sub>2</sub> の第Aパッチの試料の光学イメージを示す図である。

【図3】 乾燥H<sub>2</sub> 雰囲気下で1650℃において15分間にわたって熱エッチングされた、UO<sub>2</sub> の第Aパッチの試料の光学イメージを示す図である。

【図4】 化学的エッチングの後において得られた（一点鎖線）、および、CO<sub>2</sub> と10 v p m O<sub>2</sub> との混合ガス中における1250℃、1350℃、および、1450℃のそれぞれにおいての熱エッチング操作の後において得られた（それぞれ、長い破線、実線、および、短い破線）、UO<sub>2</sub> の第Aパッチの粒径密度曲線を示すグラフであり、縦軸は、単位を%としたときの頻度を示しており、横軸は、単位を $\mu\text{m}$ としたときの等価直径を示している。

【図5】 図4と同じグラフであって、化学的エッチングの後において得られた（一点鎖線）、および、CO<sub>2</sub> と10 v p m O<sub>2</sub> との混合ガス中における1350℃および1450℃のそれぞれにおいての熱エッチング操作

の後において得られた（それぞれ、実線、および、短い破線）、UO<sub>2</sub> の第Bパッチの粒径密度曲線を示している。

【図6】 図4および図5と同じグラフであって、化学的エッチングの後において得られた、および、CO<sub>2</sub> と10 v p m O<sub>2</sub> との混合ガス中における1450℃の熱エッチング操作の後において得られた、UO<sub>2</sub> の第Cパッチの粒径密度曲線を示している。

【図7】 CO<sub>2</sub> と10 v p m O<sub>2</sub> との混合ガス中において1350℃で30分間にわたる熱エッチングの後において得られた、第MOX 2パッチの試料の光学イメージ（顕微鏡写真）である。

【図8】 CO<sub>2</sub> と10 v p m O<sub>2</sub> との混合ガス中において1350℃で30分間にわたる熱エッチングの後において得られた、第MOX 1パッチの試料の光学イメージである。

【図9】 図8の光学イメージに対応するX線イメージである。

【図10】 CO<sub>2</sub> と10 v p m O<sub>2</sub> との混合ガス中において1350℃で30分間にわたる熱エッチングの後において得られた、第MOX 1パッチの試料の光学イメージである。

【図11】 図10の光学イメージに対応するX線イメージである。

【図12】 図4～図6と同じグラフであって、化学的エッチングの後において得られた、および、CO<sub>2</sub> と10 v p m O<sub>2</sub> との混合ガス中における1350℃で30分間にわたる熱エッチング操作の後において得られた、第MOX 1パッチの試料の粒径密度曲線を示している。

【図13】 図12と同じグラフであって、試料が第MOX 2パッチである点が相違している。

【図14】 Arと10 v p m O<sub>2</sub> との混合ガス中において1650℃でエッチングされた第Aパッチ（UO<sub>2</sub>）の試料の電子イメージ（顕微鏡写真）であって、非対称な結晶粒界を示している。

【図15】 図14に示す顕微鏡写真を拡大したもので

ある。

【図16】  $\text{CO}_2$  と  $10 \text{ vpmO}_2$  との混合ガス中において  $1350^\circ\text{C}$  でエッチングされた第Aパッチの試料の電子イメージであって、一様に顕在化されていることが示されている。

【図17】  $\text{Ar}$  と  $10 \text{ vpmO}_2$  との混合ガス中（プロファイルa）および  $\text{CO}_2$  と  $10 \text{ vpmO}_2$  との混合ガス中（プロファイルb）において熱エッチングされた

$\text{UO}_2$  に関しての、原子結合カマイクロスコプ（AFM）によって測定された結晶粒界のプロファイルを示す説明図である。

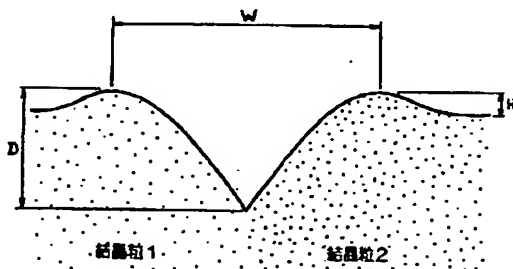
【符号の説明】

H 高さ

L 幅

P 深さ

【図1】

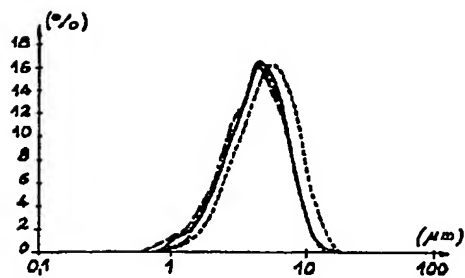


【図2】

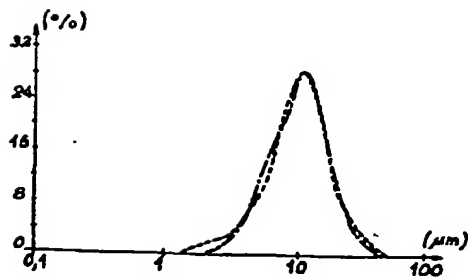
図面代用写真



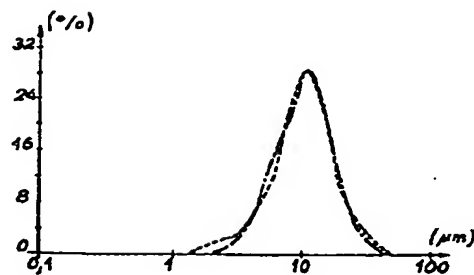
【図4】



【図5】

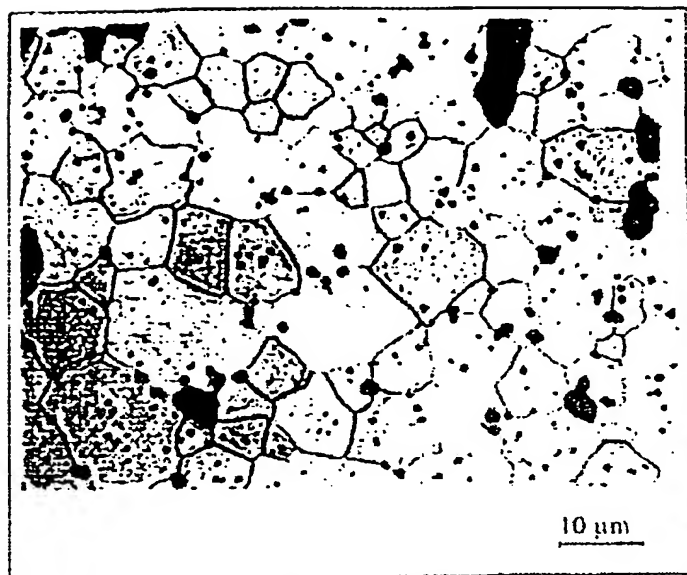


【図6】



【図 3】

図面代用写真

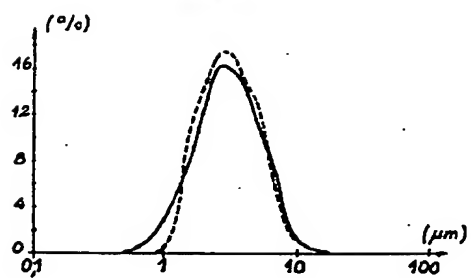


【図 8】

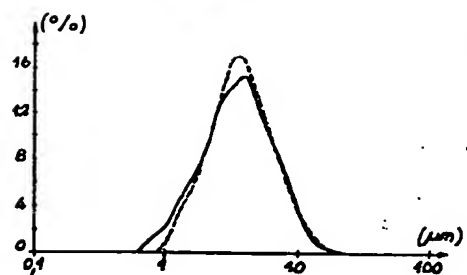
図面代用写真



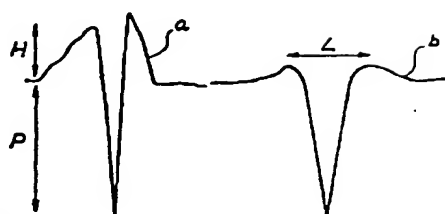
【図 12】



【図 13】



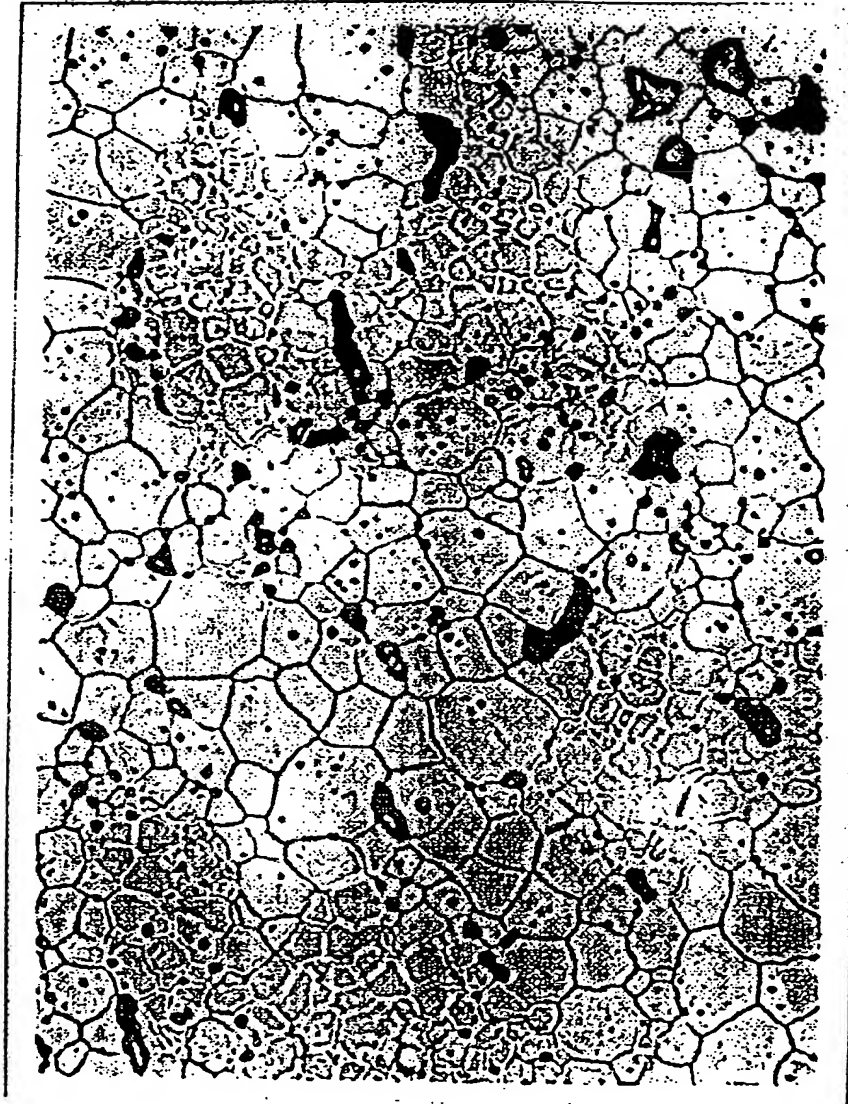
【図 17】





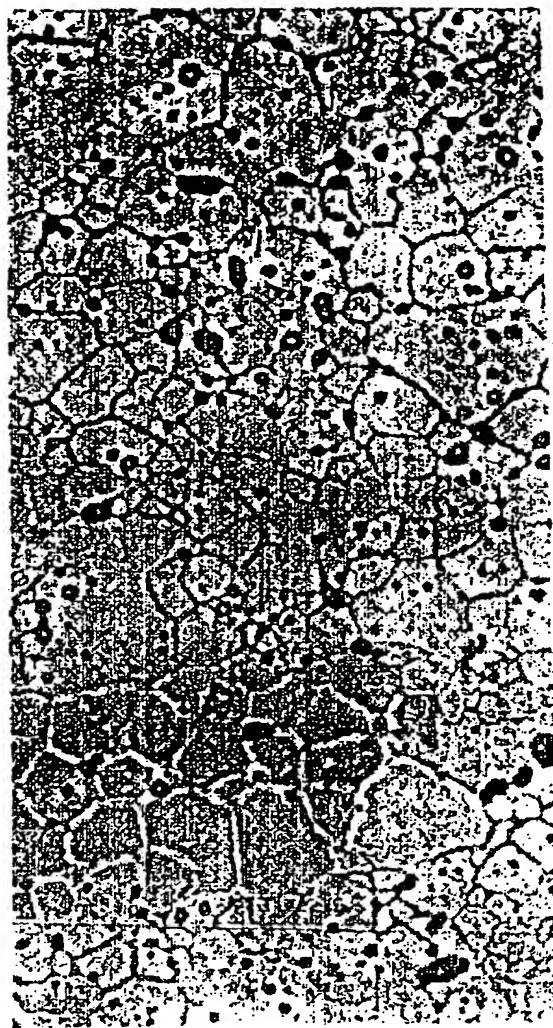
【図7】

図面代用写真



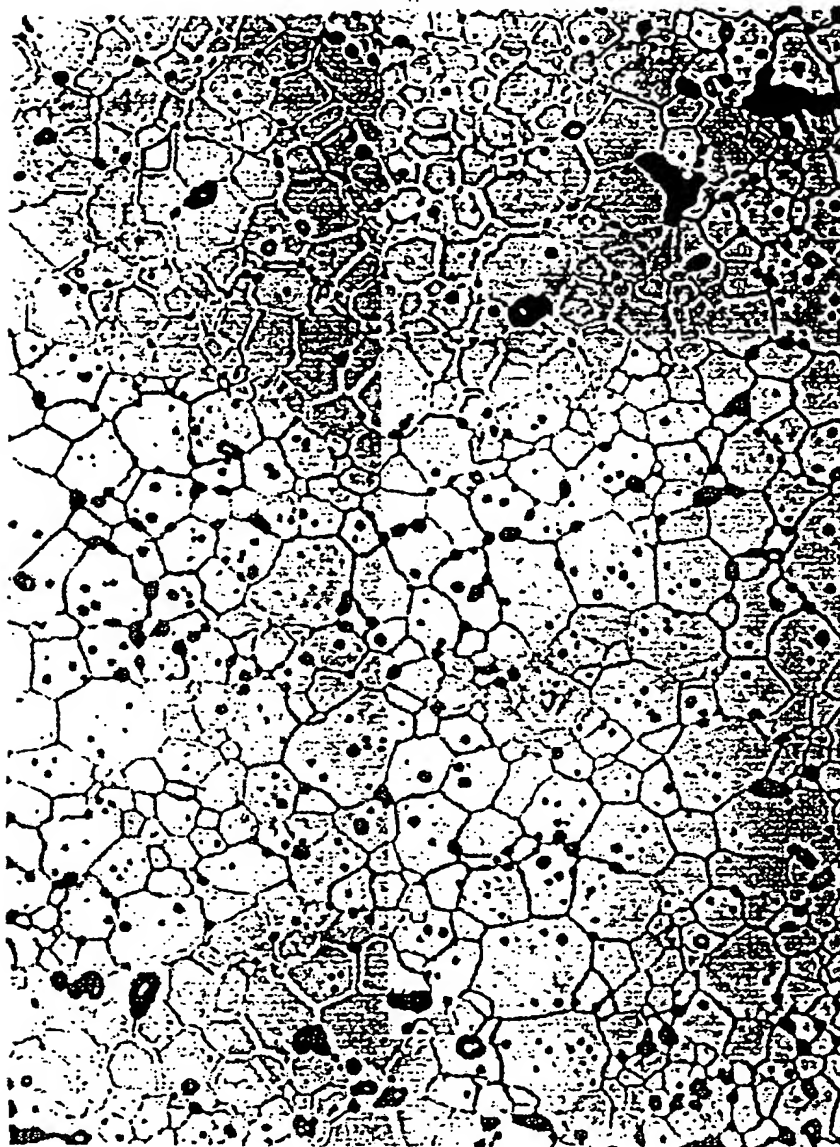
【図9】

図面代用写真



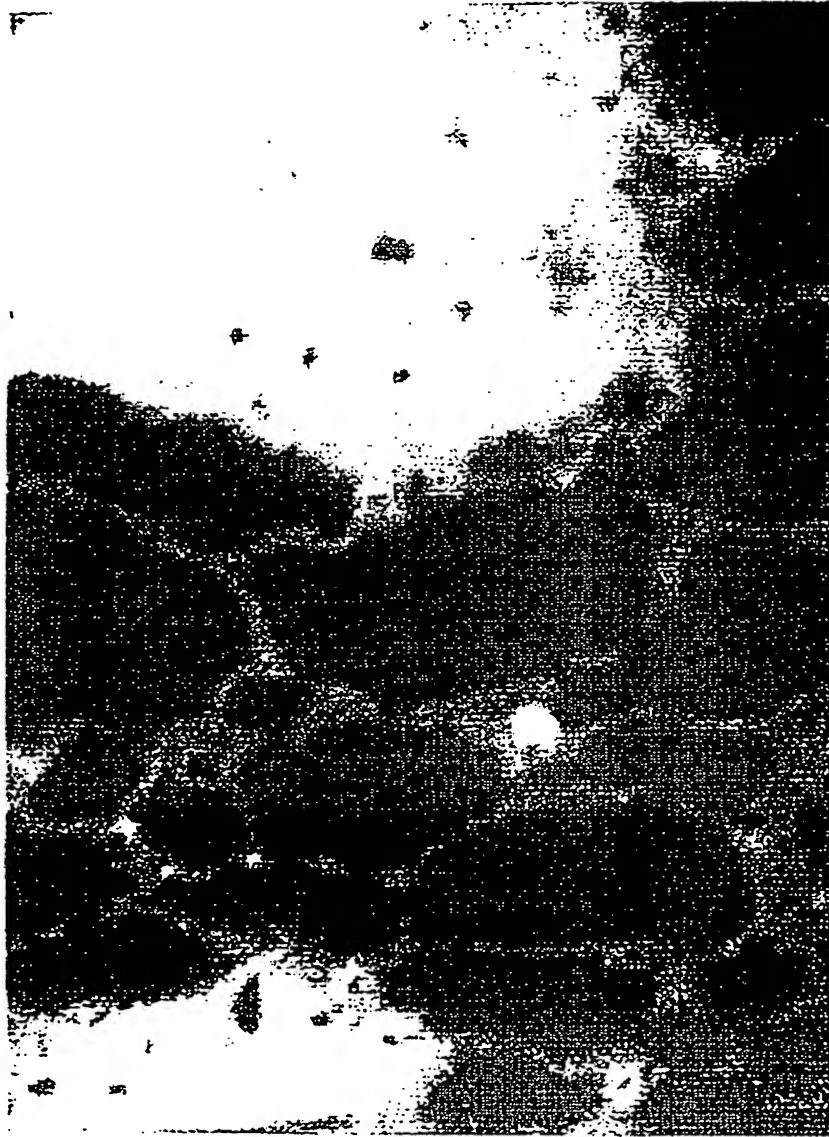
【図10】

図面代用写真



【図11】

図面代用写真



【図14】

図面代用写真



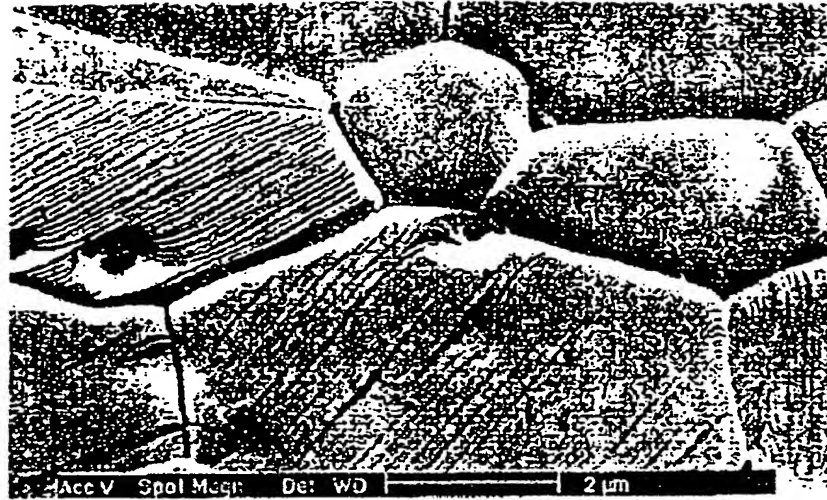
【図15】

図面代用写真



【図16】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 フランソワ・シャロレ  
 フランス・13650・メイラルグ・ブーケ・  
 トリヴィエ  
 (72)発明者 ミレーユ・パウアー  
 フランス・04100・マノスク・モンテ・  
 デ・ヴレ・リッシュエ・474

(72)発明者 ミシエル・コステル  
 フランス・14610・ケロン・リュ・ドゥ・  
 ラ・カシエット・44  
 (72)発明者 パスカル・ピリュソ  
 フランス・13100・エ・クサン・プロヴァ  
 ンス・ラ・トゥール・ダイゴス・15  
 (72)発明者 クロード・フォール  
 フランス・84800・ラーニュ・リュ・ド  
 ウ・カブリエール・クロ・ドゥ・モニク